

6144472705

① Int. Cl.

② 日本分類

③ 日本国特許庁

④ 特許出願公告

H 01 m 13/06  
H 01 m 21/00

57 B 0

昭48-26487

## 特 許 公 報

⑤ 公告 昭和48年(1973)8月11日

発明の数 1

(全5頁)

## ⑥ アルカリ電池

⑦ 特 願 昭42-46507

⑧ 出 願 昭42(1967)7月18日

⑨ 発 明 者 長嶺秋夫

東京都品川区南品川3の4の10

東芝レイ・オ・バック株式会社内

同 佐藤勇雄

同所

⑩ 出 願 人 東芝レイ・オ・バック株式会社

東京都品川区南品川3の4の10

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明における一実施例の水銀電池の縦断面図、第2図は本発明水銀電池と従来水銀電池との低温放電特性比較曲線図、第3図は本発明における一実施例のアルカリマンガン電池の縦断面図である。

## 発明の詳細な説明

本発明は酸化水銀、酸化銀、二酸化マンガン等の電気化学的に還元して酸素を発生する酸化物を陽極とし、汞化した亜鉛粉末を陰極、苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ金属の水酸化物水溶液を電解液とするアルカリ電池に関するもので、量産に最適で重負荷放電特性、低温放電特性、充放電特性を改善することを目的としたものである。亜鉛を陰極とするアルカリ電池においては、重負荷放電、或は低温における放電の場合、亜鉛の表面が緻密な水酸化亜鉛で覆われ、所謂不動酸化現象がおり、電池電圧は短時間で急降下する。又この現象は充放電の場合にもみられ、充放電サイクルを著しく減少する。これを防止するためには、陰極の作用表面積が大きく、この陰極面に十分な電解液が存在し、且つ反応の進行につれて陰極反応面に逐次電解液が到達し、反応生成物の拡散が容易に行われることが必要である。

本発明は汞化した亜鉛粉末と、アルカリ電解液

中で亜鉛と接触しても亜鉛と反応せず且つアルカリ電解液に不溶な疎水性、有機化合物粉末、例えばポリエチレン、ポリスチロール等の炭化水素系樹脂、ポリメタアクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の含ハロゲン系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、エチルセルローズ等の纖維素系樹脂、バロミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸の金属塩の単独又は二種以上の混合物に粘結剤としてアルカリ電解液により膨潤し、ゲル状となる物質例えばポリアクリル酸ソーダ、ソジウムカルボキシメチルセルローズ等の少量と適当量の水との混合剤を乾燥加圧成形した成形亜鉛を陰極に使用することを特徴とするものである。

上述のように本発明は汞化した亜鉛粉末と疎水性有機化合物粉末とが適当な割合で混合結合した造粒物が加圧成形された状態になっているので電池組立後のアルカリ電解液により汞化亜鉛粉末は容易に濡れて電解液は亜鉛粉末に沿って浸透するが疎水性有機化合物は濡れ難いため、界面化学的現象により親水性の亜鉛粉末の表面と疎水性の有機化合物の表面との間には表面張力による斥力が働いて、この結合造粒物は分離し崩壊現象がおり、亜鉛陰極は極めて大きな表面積を有するようになり従って亜鉛粉末の近傍には多量の電解液の存在が可能となり又放電反応の進行に伴い、反応生成物の拡散を容易にすることが出来る。

本発明は汞化亜鉛粉末と疎水性有機化合物粉末とを一体に結合してあるため通常の方法により加圧成形することが出来るので電池組立の機械化が容易となり量産に最適であり、然も陰極表面積が大きく、多量の電解液を含有することが可能となり且つその拡散も容易であるので重負荷放電特性、低温放電特性及び充放電特性を著しく向上せしめることが出来る。

従来アルカリ電池においては汞化亜鉛粉末を加圧成形したものが一般に使用されているが前述の

6144472705

(2)

特公 昭48-26487

3

ように重負荷又は低温における放電においては放電反応により亜鉛の表面に緻密な水酸化亜鉛の皮膜が生成して所謂不動態化し、亜鉛陰極の有効な作動を防げ、放電寿命及び充放電サイクルを著しく減少せしめる大きな欠点がある。かかる欠点を除くために多くの改良工夫がなされた。

その一つは1952年4月22日公告のバーナード、エッチ、キングの米国特許2593893であり、陰極金属粒子、電解液及び適当なゲル化剤の均一な混合物から構成された実質上固体の陰極-電解液部材の提案である。

又1962年10月2日公告のロバート、エイ、ワーレン等の米国特許3056849では陰極金属粒子、コロイドの大きさよりも大きな吸収性材料の粒子及び電解液のスラリーからなる結合陰極-電解液部材の提案がある。

更に1965年9月21日公告のスエオードル、エッチ、メルツァー等の米国特許3207633では、例えばポリアクリル酸のような高分子物質を電解液に添加し、高粘度ゲル状までせず、イオンの移動度をそこなわない程度のプラスチック流動の性質を有する電解液となし、この中に陰極金属粒子を永続的に懸垂した陰極-電解液部材を提案している。

これらは何れも陰極金属粒子を電解液中に分散した所謂混成陰極-電解液部材を使用するものであり、陰極金属粒子を加圧成形した成形陰極を使用する方式よりは製造方式が複雑であり、小型電池特に小型扁平型構造の電池に適用することは極めて困難であり量産上に問題がある。本発明はこれらの欠点を除去し、極めて優れた特性の電池の量産化を可能にしたもので以下本発明の実施例について詳述する。

第1図において、1は酸化第二水銀と糊状黒鉛とを混合成形してなる陽極合剤で、ニッケルメッキした鋼板よりなる合剤容器2内に圧着してある。3は陽極合剤上に載置したバリアーで通常微孔性プラスチックフィルム等よりなる。4は電解液の含浸保持層で耐アルカリ性の繊維質等よりなり、予め酸化亜鉛を飽和近く迄溶解せしめた25%~45%の苛性カリ電解液を含浸保持している。5は本発明になる陰極で汞化した亜鉛粉末1000部に対し塩化ビニル樹脂粉末10部と粘結剤としてソジウムカルボキシメチルセルローズ15部を

4

加え水120部により充分攪拌混合したる後、0.5mm程度の網目より強圧して押し出して造粒後、減圧乾燥して整粒し、亜鉛粉末と塩化ビニル粉末とを粘結剤により一体に結合した造粒物を製造し、このものを成形プレスにより加圧成形した陰極で、電池組立後電解液の浸透により分離崩壊して多量の電解液を含有している。6は陰極端子を兼ねる陰極容器で陰極亜鉛に接する面は錫メッキ、外表面にはニッケルメッキした鋼板よりなり、その周縁部は合成ゴム又はポリエチレン等の耐アルカリ性の絶縁弾性体よりなるグロメット7を介し、合剤容器2に密着して陽極端子を兼ねるニッケルメッキ鋼板よりなる外装容器8の端縁部を内方に折曲することにより内容物を完全に密封している。第2図は汞化した亜鉛粉末を単に加圧成形した亜鉛陰極を用いた従来のアルカリ電池Aと第1図の実施例に詳述した本発明によるアルカリ電池Bとを第1図のような構造を持つ外径15.5mm、高さ5.9mmのJISC8508H-Dの水銀電池を組立て、0℃における125Ω連続放電特性を示した。但し電解液には酸化亜鉛を溶解した3-6%苛性カリ電解液を使用した。

図より本発明による電池が低温放電特性に極めて優れていることは明らかである。

第3図は充放電可能なアルカリマンガン電池の一実施例で11は、二酸化マンガと糊状黒鉛とを主体とする陽極合剤12を内壁に加圧充填してなる。

ニッケル鍍鋼板からなる内側合剤容器、13は絶縁薄板、14は合成ゴムからなる弾性絶縁台、15および16は苛性カリ電解液を含浸保持せる合成繊維又は天然繊維からなる電解液保持体、17は適数の透孔18を穿設した真鍮又は鋳鋼の如き金属板を円筒状に巻回してなる電導体で、第1図の実施例に詳述したように汞化亜鉛粉末と塩化ビニル樹脂粉末とをソジウムカルボキシメチルセルローズを粘結剤として一体に結合して造粒したものを中空円筒型に加圧成形した後組み込み、電解液を吸収して分離崩壊状態にある本発明になる亜鉛陰極19の筒体内壁面に挿入密着させ、該電導体17の一端20は弾性絶縁台14に、他の端縁部21はその外周を例えば錫鍍鋼板よりなる陰極封口蓋22の凹部23に嵌合している。24はニッケル鍍鋼板からなる外装容器、25及び

6144472705

(3)

特公 昭48-26487

5

26は例えば合成ゴム、又は合成樹脂からなる絶縁グロメット、27は吸湿紙筒、28は外蓋容器24の端縁部で内方に加圧折曲することにより内容物を密封している。

次に本発明電池と従来品電池との充放電試験結果を示すと図面第3図の構造の本発明によるCサイズのアルカリマンガン電池Aと、汞化した亜鉛粉末を単に加圧成形した陰極を用いたアルカリマンガン電池Bと、米国特許2593893の技術を用い但し電導体に直径2.5mmの真鍮棒を用いたアルカリマンガン電池Cとを4gの抵抗を通じ4時間放電後、1.75Vの定電圧で20時間充電することを1サイクルとし、放電時の終止電圧が0.9Vになる迄充放電試験を行った結果、A65サイクル、B5サイクル、C35サイクルであり本発明による電池が極めて優れていることは明瞭である。

本発明によれば通常の亜鉛粉末と全く同様の加圧成形により成形陰極剤を製造することが可能であり、このようにして製造した成形亜鉛陰極は取扱いが容易で通常の成形亜鉛と同様に円筒形、扁平型の凡ゆる形状、大きさの電池に適用出来、又電池組立を機械化することが可能である。

又本発明電池の陰極に用いた疎水性物質である有機化合物粉末は、アルカリ電解液中で亜鉛と接触しても亜鉛と反応せず、且つアルカリ電解液で不溶で、然も亜鉛粉末と混合出来る粉末で容易に入手出来、価格も安く、安定した形で入手出来るものである。又有機化合物粉末には重金属の不純

6

物がほとんど無いので、陰極亜鉛と重金属との反応によるガス発生がない。

又電池組立後は汞化亜鉛粉末に疎水性有機化合物を混合したことにより成形亜鉛粉末の崩壊現象を促進することが出来て親水性である汞化亜鉛粉末と疎水性有機化合物との間に電解液が浸透して行くため界面化学的現象により両粒子間に斥力が働き分離崩壊作業がおこり、亜鉛陰極は極めて大きな作用表面積を有するようになり、又多量の電解液が存在することが可能となり、電解液の拡散も容易であるから重負荷放電、低温放電、充放電の特性を著しく向上せしめることが出来る。

#### ⑦特許請求の範囲

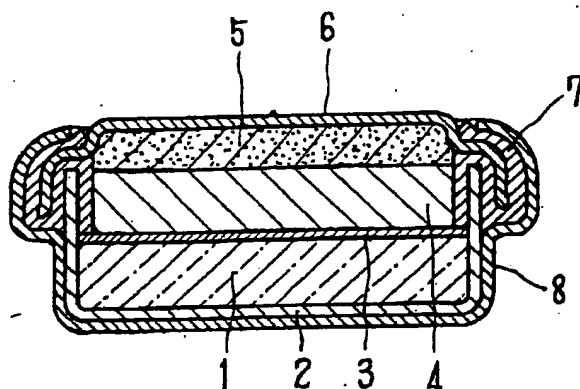
1 電気化学的に容易に還元して酸素を発生する金属の酸化物を陽極とし、相当量の亜鉛酸塩を含むアルカリ金属の水酸化物の水溶液を電解液とし、汞化した亜鉛粉末と、アルカリ電解液中で亜鉛と接触しても亜鉛と反応せず且つアルカリ電解液に不溶な疎水性有機化合物粉末、例えばポリエチレン、ポリスチロール等の炭化水素系樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の含ハロゲン系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、エチルセルローズ等の糖鎖系樹脂、パルミチン酸亜鉛ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸の金属の単独又は二種以上の混合物に、アルカリ電解液により膨潤しゲル状となる粘結剤と水との攪拌混合乾燥、加圧成形した陰極を用いたことを特徴とするアルカリ電池。

6144472705

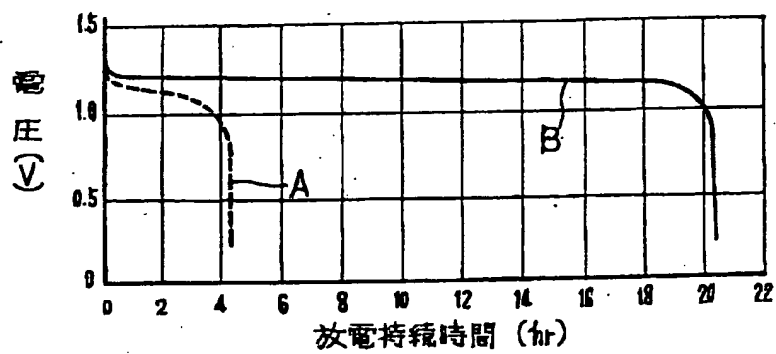
(4)

特公 昭48-26487

第 1 圖



第 2 圖

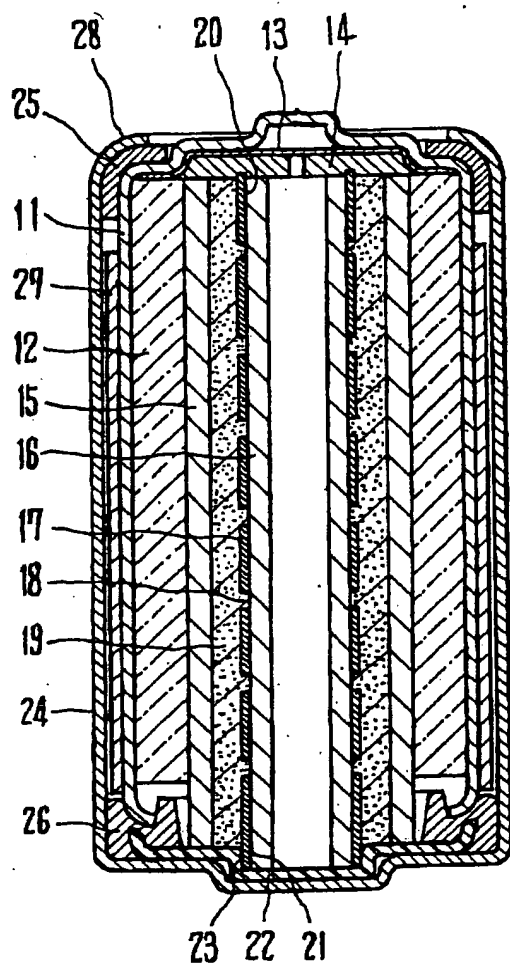


6144472705

(5)

特公 昭 4 8 - 2 6 4 8 7

第 3 図



FR2683949 A1

**Novel Negative Electrode for Rechargeable Alkaline Electrochemical  
Generators, and Method of Fabricating It**

by F. Tedjar and J. Guitton

The invention relates to an electrode intended for use as the negative electrode of  
5 primary and secondary cells with an alkaline electrolyte.

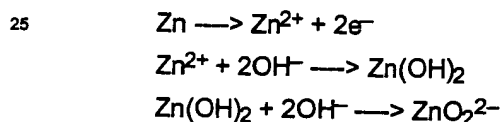
It is known that negative electrodes for alkaline systems are generally made of a  
metal, namely: zinc, cadmium, or iron.

The severe toxicity problems with cadmium have led to numerous attempts to find a  
replacement for cadmium as an anode material. The objective is to find an anode  
10 material that is able to provide the good rechargability performance of cadmium.  
Metal hydrides have been proposed as a possible solution, to replace cadmium in  
alkaline electrochemical generators. However, cells made with metal-hydride anodes  
have relatively low potential differences.

Metal anodes made of zinc perform well, as proven in electrochemical generators of  
15 the following kinds:

saline Leclanché cell  
alkaline Leclanché cell  
silver-oxide/zinc alkaline cell  
mercury-oxide/zinc alkaline cell  
20 zinc/halogen cell

However, a major disadvantage with zinc anodes is that they behave as an electrode  
of the first kind in a saline medium and in the strongly alkaline mediums used in  
electrochemical generators. In the latter case, the reaction products are:



Attempts at electrochemical redeposition of zinc on the negative electrode lead to  
problems with this electrode that affect the performance of electrochemical  
30 generators.

The present invention relates to the development of a zinc anode and an electrolyte that make it possible to recharge this type of electrochemical generator.

The cathode materials that can be used with the subject-matter of the present invention are:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , air, and  $\text{HgO}$ .

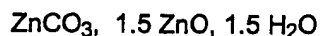
5    **The invention is based on the following concept:**

The recharge problems posed by zinc electrodes, manifesting themselves in the formation of dendrites, are connected with: changes in pH; significant variations in zincate ions concentration at the metal-electrolyte interface; and lack of buffer effect.

10    Taking zinc and putting it with a zinc salt ( $\text{ZnX}$ , insoluble in potash) and its conjugated anion ( $\text{Xn}^-$ , solubilized in electrolyte) leads to the creation of an electrode that does not have the above-mentioned drawbacks. These conditions are obtained by putting the carbonate ion and zinc carbonate together with the zinc. The present invention thus concerns, firstly, the fabrication of the zinc/zinc-salt electrode. The process can also be extended to a *manganese*-based electrode.

15    **Fabrication of the zinc/zinc-salt electrode**

The behaviour of zinc in an alkaline medium, and the values of the acidity-constants of the carbonate ions, lead to a multiplicity of precipitation products, depending on the concentrations ratio ( $\text{Zn}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ ). The appropriate basic carbonate precipitation conditions are those leading to a compound whose chemical analysis shows a composition as follows:



20    which, when subjected to X-ray analysis, must show water distribution in accordance with hydroxyls, thus leading to a hydrozincite structure having the formula  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2\text{OH}_6$ . The solubility of this compound in the alkaline electrolyte is  $1.08 \times 10^{-5}$  M/litre.

25    **Preparation of basic zinc carbonate**

The zinc carbonate is prepared by the action of potassium hydrogen carbonate on zinc heptahydrate sulfate, at boiling. The reaction is continued for at least three hours, and a white precipitate is obtained. The precipitate is filtered and washed till the sulfate ions and carbonate ions disappear in the washing water, which is checked

using a 5% BaCl<sub>2</sub> solution. When the addition of a few drops of the barium solution no longer gives any further precipitate in the rinsing water, the precipitate is dried at 90°C, and then crushed and screened.

The basic zinc carbonates that can be used are those resulting from:

- 5    — the action of sodium carbonate on zinc sulfate:  
       $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- the action of sodium bicarbonate on zinc sulfate:  
       $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{OH}_6$
- the action of potassium carbonate on zinc oxide in suspension:  
10     $4\text{ZnO} \cdot (\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Checking by X-ray diffraction should show the product obtained as being indexed as per a basic zinc carbonate (example: hydrozincite with the formula  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{OH}_6$  : A.S.T.M. no. 19-1458).

#### **Preparation of the electrolyte**

- 15    The electrolyte is obtained by dissolving 520 g of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> per litre of 40% KOH. After cooling, the solution is filtered on white-strip filter paper.

#### **Preparation of the composite anode**

- The electrode is then prepared by mixing between 15 and 35% zinc by weight and 65 to 85% hydrozincite. The composite mixture thus obtained is moistened with the electrolyte introduced in the present invention. The dry mixture obtained is then
- 20    moistened by the carbonate-of-potash electrolyte. To the paste obtained, 2% HgO and 2% dibasic lead stearate are added, and then the result is spread on a stainless-steel grille and dried at 70°C in a drying cabinet whose atmosphere contains between 30 and 45% water vapour. The electrode-charging operation is performed in the
- 25    potash electrolyte saturated with potassium carbonate.

#### **First charging of the electrolyte**

##### **Ex-situ charging**

- The first charging of the electrode is performed intensiostatically between 465 mAh/g and 870 mAh/g of active matter. The intensity is set at a value relative to the
- 30    expected charge capacity, specifically at a twentieth of said capacity. Charging is



performed in the electrolyte that is a subject-matter of the present invention. The temperature must be controlled and set at between 15 and 35°. The counterelectrode suitable to be used is a stainless-steel grille.

The active mass obtained can be used, as is, in a plate-type generator. It can also be  
5 detached and crushed for use in a generator of the tubular type, button type, or central-anode type (alkaline Leclanché type).

### **In-situ charging**

Charging can also be performed in situ after the assembling of the generator, consisting in putting together the appropriate positive electrode with the negative  
10 electrode and the electrolyte that are the subject-matters of the present invention. The electrical conditions are the same as for ex-situ charging. However, the maximum permissible charge voltages for the generator are set according to the nature of the positive electrode, as set out below:

<b>Positive electrode</b>	<b>Maximum permissible voltage (volts)</b>
MnO <sub>2</sub>	1.75
NiOOH	1.65
HgO	1.58
Ag <sub>2</sub> O	1.70
Air	1.60

This prescription remains valid for subsequent recharge cycles. Complying with this  
15 voltage-limitation makes it possible to maintain good cohesion of the active mass of the negative electrode that is the subject-matter of the present invention, and is conducive to durability of the generator thus constituted.

### **Use of said negative electrode**

#### **1. Use in free electrolyte**

20 The negative electrode constituting a subject-matter of the present invention can be used in plate form in a free electrolyte, with an NiOOH positive electrode.

Fig. 1 shows the curve of the discharge-charge characteristics.

Fig. 2 shows the curve of the voltage of the generator so constituted, as a function of capacity, for two discharge regimes.

Fig. 3 shows the curve of the voltage, as a function of the number of cycles.

## **2. Use in confined electrolyte**

- 5 The negative electrode constituting a subject-matter of the present invention is used in an IEC R20 primary cell, whose  $\text{MnO}_2$ -based positive electrode, and whose separator, are moistened by means of the electrolyte that is a subject-matter of the present invention.

10 Fig. 4 shows the discharge characteristics with a fixed 5-ohm resistor, for the 40th and 60th cycles.

Fig. 5 shows the discharge and recharge curves for the 20th, 40th, and 60th cycles, with the discharges being performed at a constant rate of 100 mA and the recharges at  $C/n$ .

- 15 Fig. 6a shows the curve of the voltage during the discharge-recharge cycles. In Figure 6b, the voltage is shown as a function of the number of cycles, taking as the voltage value the value  $V_f$  obtained at the end of each discharge (before the following recharge) as indicated in Fig. 6a.

**CLAIMS**

1. A negative electrode for electrochemical generators with aqueous alkaline electrolytes, **characterized by** the combination of a metal material, namely zinc, and the following compounds:

5         $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$   
          $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$   
          $\text{K}_2\text{CO}_3$   
         dibasic lead stearate

2. A negative electrode for electrochemical generators with aqueous alkaline electrolytes, **characterized by** the combination of a metal material, namely manganese, and the following compounds:

10         $\text{MnO}$   
          $\text{MnCO}_3, x\text{H}_2\text{O}$   
          $\text{KOH}, \text{K}_2\text{CO}_3$   
15        dibasic lead stearate

3. Method of fabricating the claimed electrode, **characterized by** the making of a composite anode by combining metals and their corresponding carbonates according to claims 1 and 2, together with an alkaline electrolyte composed of  $\text{KOH}$  and potassium carbonate.

20    4. A negative electrode as claimed in claims 1 and 2, fabricated as claimed in claim 3 and working with alkaline electrochemical generators whose cathodes are composed of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ , and air.